

Основным рабочим элементом очистной установки служит ионообменный фильтр, который представляет собой картридж из волоконистого органопоглотителя ФИБАН А-5W, помещенный в корпус ультрафильтрационного полволоконного модуля HYDROcap60. Характеристики сорбционного слоя: высота – 8÷9 см, объем –  $40 \pm 2$  дм<sup>3</sup>, масса – 8,5÷9,5 кг. Номинальная производительность одного ионообменного фильтра по воде составляет 5 м<sup>3</sup>/ч. Сорбционный блок состоит из двух секций ионообменных фильтров, по 4 фильтра в каждой секции. Секции ионообменных фильтров работают попеременно, одна – в режиме сорбции, вторая – в режиме регенерации или ожидания, затем режимы меняются, что обеспечивает непрерывный процесс работы.

Испытания на Брестской ТЭЦ продемонстрировали установки работоспособность. Показано, что АОУ очищает 350÷400 м<sup>3</sup> воды с перманганатной окисляемостью 8÷9 мгО/л до значений 3,5÷4,5 мгО/л. Определено, что сорбционная емкость секции ионообменных фильтров составляет 1400÷1600 г О по ионогенным органическим веществам, что соответствует 350÷400 г О для одного ионообменного фильтра. Установлено, что сорбционные свойства картриджей после проведения процесса регенерации по специально разработанному алгоритму полностью восстанавливаются после 5 циклов сорбции – регенерации. Причем, качество очистки сохраняется при снижении скорости подачи воды до 10 м<sup>3</sup>/ч и повышении ее величины до 29 м<sup>3</sup>/ч.

Таким образом, в результате комплекса проведенных исследований разработана новая технология очистки природных вод от ионогенных органических примесей, которая позволила реализовать преимущества волокнистых ионитов перед гранульными и создать компактную очистную установку производительностью до 20 м<sup>3</sup>/ч.

#### *Список использованных источников*

1 Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 301 с.

2 Бондаренко, В.И. Удаление органических веществ из природных вод с помощью ионообменной смолы / В.И. Бондаренко, М.М. Браудо // Энергоснабжение и водоподготовка. – 2007. – №1(45). – С. 10-12.

3 Стребкова, Н.А. Результаты испытаний анионитов - органопоглотителей для водоподготовительной установки Ивановской ГРЭС / Н.А. Стребкова, Л.К. Гончарова // Теплоэнергетика. – 2008. – №4. – С. 72-74.

4 Шункевич, А.А. Новые волокнистые сорбенты для очистки воды от природных органических веществ / А.А. Шункевич, Г.В. Медяк, В.И. Соколова, А.В. Бильдюкевич // Материалы Второго Международного водно-химического форума, г. Минск, 15-17 мая 2012 г. / Минск: ООО «Белсэкс». – 2012. – С. 27-34.

5 Медяк, Г.В. Особенности использования волокнистых сорбентов в процессах очистки воды / Г.В. Медяк, А.А. Шункевич, В.И. Соколова, С.А. Соловьев, А.П. Поликарпов, А.В. Бильдюкевич // Материалы III Международного водно-химического форума, г. Минск, с 21 по 23 октября 2014 г. / Минск, 2014.

УДК 628.316:54:666.962.3

Е.Г. Сапон, асс.; В.Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

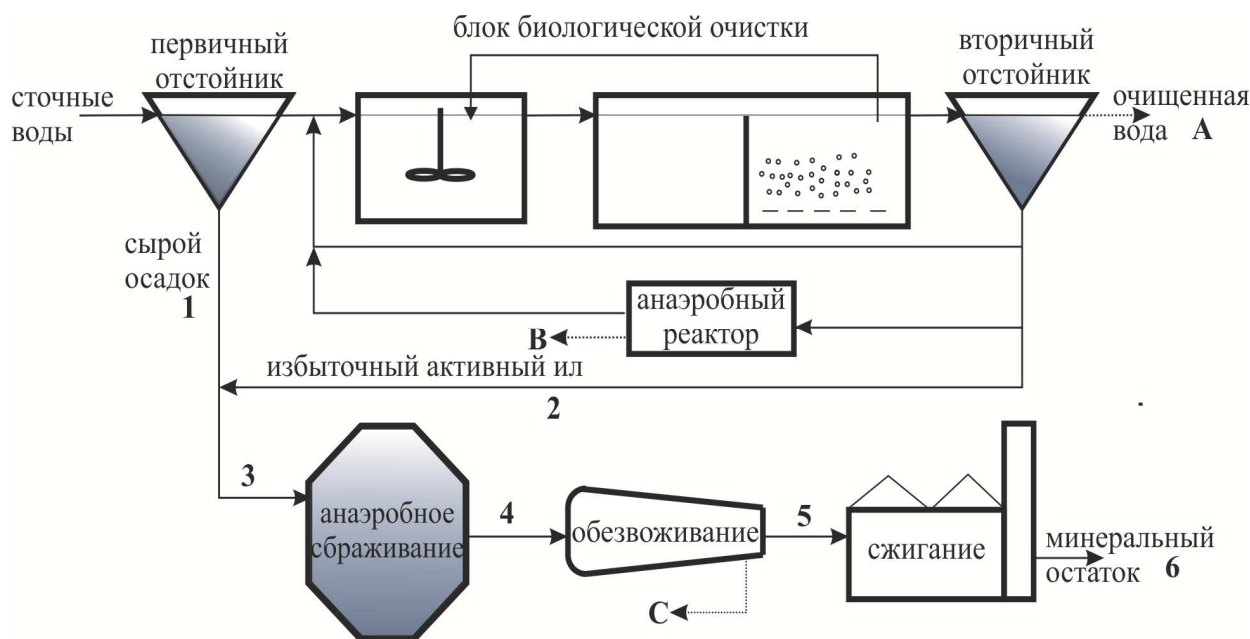
### **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФОСФОРА В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД**

Постоянно возрастающее антропогенное воздействие на природный цикл фосфора приводит к неизбежному сокращению доступности его сырья и эвтрофированию водных объектов. В сложившемся разомкнутом техногенном круговороте фосфора значительную роль играет миграция фосфора со сточными водами в водные объекты. Ежедневно в результате жизнедеятельности одного человека в сточные воды поступает до 1,8 г Р. При

численности человечества в 7 млрд. фосфорная нагрузка на мировой океан составляет 4,6 млн. т./год, или 25 % от добываемого количества. Фосфор относится к исчерпаемым ресурсам и при сохранении существующих темпов добычи и использования его разведанных запасов хватит не более чем на 125 лет. При этом качество фосфорсодержащего сырья и его доступность будут ухудшаться, что неизбежно приведет к увеличению затрат на его добычу, обогащение, транспортировку и др. [1]. Все это является стимулом для поиска новых источников удовлетворения потребности в фосфоре. В странах Европейского союза недавно было предложено, создать стратегию 5R по обращению с фосфором [2]. Целью данной стратегии является создание максимально замкнутого цикла фосфора в Европе. Она включает пять основных принципов:

- пересмотр и сокращение входных потоков фосфора;
- уменьшение потерь фосфора в водные объекты;
- рециклинг фосфора, содержащегося в биоресурсах;
- извлечение фосфора из отходов и сточных вод;
- перестройка системы питания.

Как показано в работе [1] среди расходных статей баланса фосфора в Европе наиболее существенными являются хозяйственно-бытовые сточные воды, которые поступают на очистных сооружениях канализации (ОСК). В связи с выше указанным актуальным является максимальное удаление и извлечение фосфора из потоков ОСК. На сегодняшний день разработаны различные варианты технологий, позволяющих извлекать фосфор [3]. На рисунке 1 представлены потоки ОСК, используемые для извлечения фосфора с целью последующего использования.



**Рисунок 1 – Извлечение фосфора из потоков очистных сооружений канализации**

При полной биологической очистке фосфор удаляется из сточных вод с сырым осадком и избыточным активным илом (ИАИ). Активный ил использует фосфаты для роста, размножения и как источник энергии, однако при изменении внешних условий наблюдается выделение их в иловую воду. Разрушение полифосфатов и высвобождение фосфора в виде фосфатов наблюдается при:

- длительном пребывании ила во вторичных отстойниках;
- гравитационном уплотнении ИАИ;
- стабилизации осадков;
- механическом обезвоживании осадков;
- уплотнении осадков на иловых площадках.

В результате вышеуказанных процессов образуются возвратные потоки иловой воды, поступающие в приемную камеру очистных сооружений. Концентрация фосфора в них может превышать 200 мг P/л, что в десятки раз больше, чем в поступающих на очистку сточных водах. С возвратными потоками в систему очистки может поступать до 30 % от массы фосфора, поступающего со сточными водами, что приводит к снижению общей эффективности удаления фосфора [4].

Как видно из рисунка 1 фосфор может быть извлечен из сточных и иловых вод, а также осадков сточных вод и золы от их сжигания. Буквами А, В и С обозначены точки в которых извлечение фосфора наиболее целесообразно из жидкой фазы: А – очищенная вода, В – иловая вода, образующаяся в результате уплотнения ИАИ и С – фугат, образующийся при обезвоживании осадков сточных вод. Числами 1-6 обозначены потоки ОСК из которых фосфор может быть извлечен непосредственно из осадков сточных вод: сырой осадок (1), ИАИ (2), их смесь (3), стабилизированный осадок сточных вод до и после обезвоживания (4 и 5) и минеральный остаток от сжигания осадка сточных вод (6).

Как правило, количество фосфора, извлекаемого из жидкой фазы иловых суспензий, ограничено и не превышает 60 %. До 90 % фосфора содержится непосредственно в осадках сточных вод и для его возврата в хозяйственный оборот необходимо обеспечить их соответствующую обработку и использование. Однако более половины от образующегося количества осадков имеет ряд ограничений по применению и обработке, связанных с высоким содержанием тяжелых металлов, стойких органических загрязнителей, лекарственных препаратов и др.

На сегодняшний день в полномасштабном варианте реализовано несколько технологий, позволяющих извлекать фосфор из возвратных потоков очистных сооружений в доступном для последующего сельскохозяйственного использования виде. В США, Канаде и Японии внедрены установки кристаллизации, обеспечивающие связывание фосфатов из фугата в виде гранул, состоящих из кристаллов магний-аммоний фосфата, фосфатов кальция и магния. В основе применяемых технологий лежит использование таких реагентов, как известковое молоко, гидроксид магния, смесь гидроксида натрия и хлорида магния.

Наряду с кристаллизацией высокоэффективным методом извлечения фосфора из потоков ОСК является сорбция. Перспективным считается использование местных материалов, обладающих высоким потенциалом удаления фосфора и низкой стоимостью. Показано, что для эффективного удаления фосфатов из возвратных потоков очистных сооружений может быть использован доломит обожженный при 600–750 °С. В результате обжига доломита при данной температуре происходит его разложение с образованием оксида магния и карбоната кальция [5]. Для обеспечения оптимальных условий обжига используют различные солевые добавки, которые способны влиять на активность полученного материала. Как показано ранее, наилучшими сорбционными свойствами по отношению к фосфатам обладает доломит обожженный с добавкой гидрокарбоната натрия. Следует отметить, что химическая активность обожженного доломита зависит от активности образующегося оксида магния. Известно, что с увеличением температуры обжига наблюдается рост размеров кристаллов и снижается их способность к гидратации.

Целью данной работы определить параметры процесса удаления фосфатов обожженным доломитом для разработки технологии извлечения фосфора в процессе обработки осадков сточных вод с помощью обожженного доломита.

Объектами исследования в работе являлись доломит обожженный, возвратные потоки очистных сооружений, растворы фосфатов. В работе использовали доломит месторождения Руба (Витебская область), который подвергали обжигу при температуре до 750°С. Иловые воды и фугат, образующиеся в результате уплотнения ИАИ и обезвоживания осадков сточных вод соответственно, отбирали на очистных сооружениях с нагрузкой более 100 000 эквивалентных жителей.

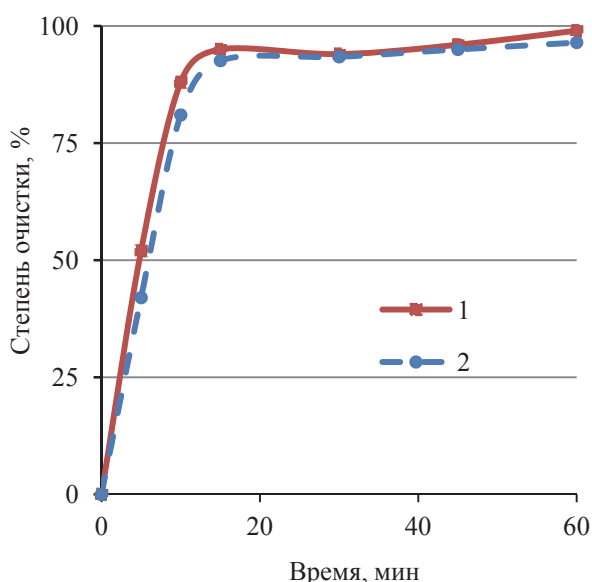
Авторами были проведены исследования по удалению фосфатов и азота аммонийного из модельных растворов и фугата. В работе исследовано влияния аэрации и обработки ультразвуком (УЗ) на эффективность удаления фосфатов. Для аэрации использовали воз-

духодувку АС-9603, расход воздуха – 300 дм<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>·ч. Обработку УЗ проводили с использованием ультразвуковой установки ИЛ100-6/1 при мощности излучателя 315 Вт.

Для определения условий разделения образующейся суспензии определяли скорость осаждения отработанного доломита, его объем, влажность и химический состав. Осаждение проводили в цилиндрах объемом 250 см<sup>3</sup>. Объем образующегося осадка и концентрацию взвешенных веществ в надосадочной жидкости определяли после 15 минутного отстаивания.

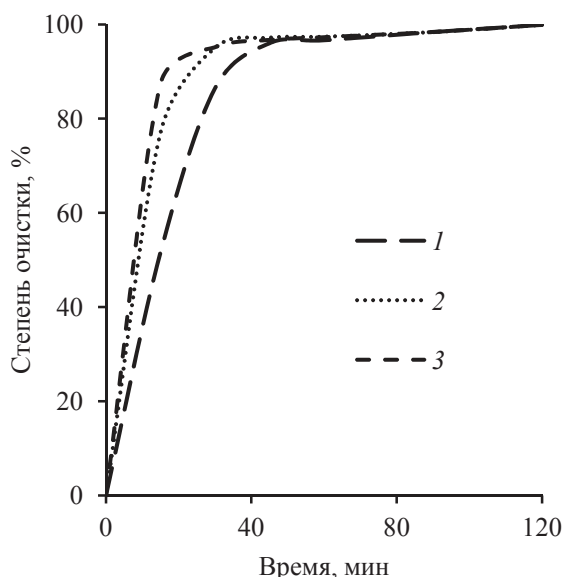
Содержание фосфатов и азота аммонийного в предварительно отфильтрованных пробах определяли фотоколориметрическими методами по СТБ ISO 6878 и ПНД Ф 14.1:2:4.276-2013 соответственно. Значение рН определяли потенциометрическим методом на рН-метре И-160.1 МП с комбинированным электродом ЭСКЛ-08М.1, влажность осадка отработанного материала – гравиметрически. Химический состав обожженного доломита и сухого остатка отработанного материала определяли методом энерго-дисперсионного анализа на электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Фазовый состав материалов устанавливали на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS и ИК-Фурье спектрометре Nexus E.S.P.

Результаты исследования кинетики удаления фосфатов из растворов и фугата обожженным доломитом приведены на рисунке 2 и 3.



1 – модельный раствор;  
2 – фугат

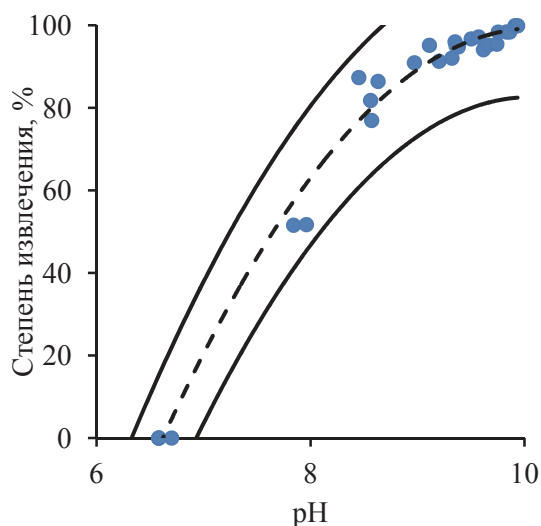
**Рисунок 2 – Исследование кинетики извлечения фосфатов из модельных растворов и фугата цеха обработки осадков**



1 – механическое перемешивание;  
2 – с аэрацией; 3 – с УЗ обработкой

**Рисунок 3 – Исследование кинетики извлечения фосфатов фугата цеха обработки осадков при различных вариантах обработки**

Практически полное извлечение фосфатов из растворов происходит за 15-30 минут, степень очистки в данном случае превышает 91 %. Несколько меньшая степень извлечения фосфатов из фугата объясняется сложностью состава жидкой фазы, в сравнении с однокомпонентным раствором. Показано, что УЗ-обработка наиболее сильно интенсифицирует процесс извлечения фосфатов. Степень очистки за первые 15 минут взаимодействия достигает 87 %, что на 25 % больше, чем в условиях механического перемешивания. Это объясняется увеличением удельной поверхности твердой фазы в результате диспергирования частиц доломита. Стоит отметить, что образующиеся мелкодисперсные частицы доломита могут увеличить время разделения суспензии. Аэрация также способствует ускорению процесса. Так, уже за первые 15 мин. степень очистки превысила 77 %, а после 30 мин. аэрации степень очистки достигла 95 % и сравнялась со степенью очистки при УЗ-обработке.



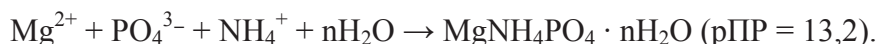
**Рисунок 4 – Зависимость степени очистки от pH очищенной воды**

В результате экспериментов установлено, что наблюдается сильная корреляция между значением степени очистки от фосфатов ( $\eta$ ) и значением pH. На основе полученных данных получено уравнение регрессии второго порядка, которое имеет следующий вид:

$$\eta = -7,36 + 1,65 \cdot \text{pH} - 0,082 \cdot \text{pH}^2.$$

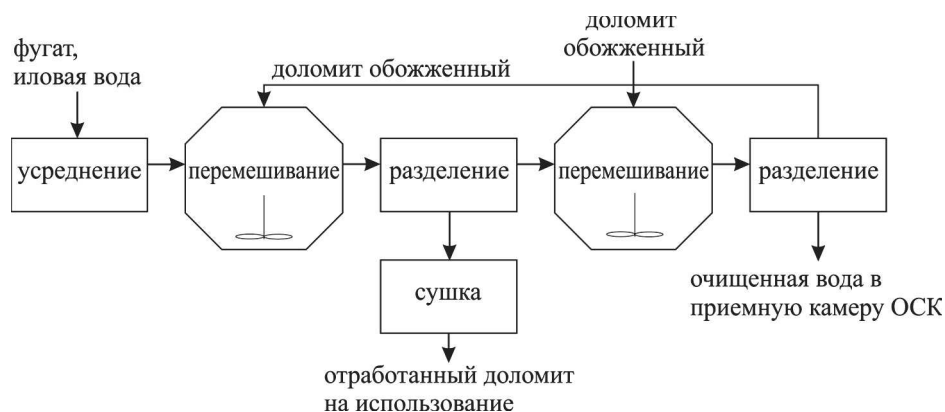
Коэффициент детерминации уравнения ( $R^2$ ) равен 98,8 %, стандартная ошибка 3,74 %, значение абсолютной ошибки 2,61 %. Аппроксимация результатов полученным уравнением регрессии показана на рисунке 4 пунктирной линией, сплошной линией показаны границы 95%-ного интервала прогнозирования. Таким образом, полученное уравнение может использоваться для прогнозирования степени извлечения фосфатов в процессе обработки осадков сточных вод.

Суспензия обожженного доломита характеризуется хорошими седиментационными свойствами, после 15-минутного отстаивания объем осадка не превышает 14 % объема суспензии. Концентрация взвешенных веществ в надосадочной жидкости не превышает  $220 \text{ мг/дм}^3$ , а соответствующая этому степень уноса – 2,2 %. Влажность образовавшегося осадка составляет 91 %. По данным химического анализа концентрация фосфора в сухом веществе отработанного материала достигает 10 мас. %. Расшифровка спектров рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии показала наличие в составе отработанного доломита магний-аммоний фосфата и фосфата магния, а также брусшита. Химический состав образующихся продуктов подтверждает гипотезу о том, что основным механизмом извлечения фосфатов при его использовании является протекание химических реакций с участием гидроксида магния, ионная форма уравнений представлена ниже:



С учетом того, что перечисленные соединения применяются в качестве фосфорсодержащих удобрений, отработанный в процессе очистки материал может быть использован в качестве почвоулучшающей добавки, содержащей фосфор.

На основе экспериментальных данных предложена принципиальная схема извлечения фосфора из возвратных потоков очистных сооружений, образующихся в результате обработки осадков сточных вод, представленная на рисунке 5.



**Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема извлечения фосфатов из возвратных потоков очистных сооружений канализации**



В соответствии с представленной ступенчато-противоточной схемой извлечения фосфора, движение очищаемой воды и обожженного доломита реализуется на встречу друг другу. Свежий доломит используется для доочистки воды, а уже использованный на первой стадии контактирует со свежей водой. Иловая вода из илоуплотнителя и от центрифуг обезвоживания осадка собирается в емкость-накопитель. Усреднённая по составу и расходу смесь направляется в реактор первой ступени, где взаимодействует с доломитом со второй ступени обработки. После отделения отработанный доломит, подсушивается и направляется на хранение для последующего использования. После первой ступени вода направляется на доочистку в реактор второй ступени, куда дозируется свежий материал. Общая продолжительность контакта с обожженным доломитом составляет 30 минут, по 15 минут на каждой стадии. Очищенная вода, после второй ступени, направляется в приемную камеру ОСК.

Введение разработанной технологии очистки возвратных потоков от фосфора позволит уменьшить нагрузку на очистные сооружения канализации и тем самым увеличить эффективность их работы. Реализация данной технологии позволит извлечь до 20 % фосфора от общего количества, поступающего на очистные сооружения.

Таким образом, подтверждена высокая эффективность применения обожженного доломита для извлечения фосфора в процессе обработки осадков сточных вод. Установлено, что степень удаления фосфатов коррелирует с рН обрабатываемой жидкости. Получено эмпирическое уравнение, позволяющее прогнозировать степень очистки по значению рН. Определены условия, обеспечивающие наибольшую степень очистки от фосфатов обожженным доломитом возвратных потоков очистных сооружений. Предложены способы интенсификации процесса – УЗ-обработка и аэрация. На основе полученных данных предложена ступенчато-противоточная схема извлечения фосфора из возвратных потоков ОСК.

#### *Список использованных источников*

1 Ott C., Rechberger H. The European phosphorus balance //Resources, Conservation and Recycling. – 2012. – Vol. 60. – P. 159-172.

2 Withers P. J. A. et al. Stewardship to tackle global phosphorus inefficiency: the case of Europe //Ambio. – 2015. – Vol. 44. – №. 2. – P. 193-206.

3 Cornel P., Schaum C. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs //Water Science and Technology. – 2009. – Vol. 59. – №. 6. – P. 1069-1076.

4 Сапон, Е.Г. Перераспределение фосфора между фазами суспензии избыточного активного ила при аэробной и анаэробной стабилизации / Е.Г. Сапон, В.Н. Марцуль // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология – 2015. – Вып. 177. – С. 228–294.

5 Сапон, Е.Г. Исследование очистки сточных вод от фосфатов материалами, полученными из природного сырья и отходов / Е.Г. Сапон, В.Н. Марцуль // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2015. – Вып. 176. – С. 20–28.

УДК 628.3:532.5

И.В. Войтов; А.Р. Цыганов; А.И. Лобов; А.Г. Капсаров; А.А. Бутурлакин  
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

## **КАВИТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РЕЦИКЛИНГА ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД**

Очистка промышленных вод, то есть вод, технологически связанных с обработкой металлов, масел и прочих загрязняющих воду операций, актуальна, как для устойчивости процессов, сопровождающих коагуляцию, седиментацию, флотацию и фильтрацию с использованием сложного спектра химикатов, коагулянтов и флокулянтов, так и экологически результаты очисток непрерывно пополняют поля фильтрации и озёра нефтешлама.

Актуальность рециклинга, в особенности на крупных предприятиях с замкнутым циклом оборота воды, необходима, поскольку применяемые химические реактивы после-